

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.03.001

具有光致变色功能的 PA6 纳微米纤维的制备与性能

西鹏, 常晓康

(天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为制备具有光致变色功能的纳微米纤维, 以萘并吡喃(NA)为变色单元, 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为聚合物基质单体, 以二氧化硅(SiO_2)为包覆层, 制备了光致变色纳微米微球 PMMA/NA@ SiO_2 , 然后将 PMMA/NA@ SiO_2 纳微米微球引入到尼龙 6 的静电纺丝溶液中, 通过对静电纺丝过程中的各工艺参数的优化, 对 PA6 的基本形貌进行了在线调控, 成功制备了直径分布较均匀的 PA6 纳微米变色纤维。场发射扫描电镜和紫外可见分光光度计的测试结果表明: PMMA/NA@ SiO_2 的直径范围在 100~210 nm 之间; 在 PMMA/NA@ SiO_2 质量分数小于 10% 时, 纤维样品的形貌无明显变化, 变色性能随添加的变色材料的增加而增强, 所制备的样品变色性能和纤维形貌最好, 在紫外光照射后会呈现出较好的变色性能和耐疲劳性; 通过紫外灯照射发现, 相对于 $\lambda = 365$ nm 的紫外光, $\lambda = 254$ nm 的紫外光对该光致变色纳微米纤维的变色性能影响较大。

关键词: 静电纺丝; 光致变色材料; 纳微米纤维; 尼龙 6

中图分类号: TS102.528.4

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)03-0001-08

Preparation and properties of PA6 nano-micron fibers with photochromic function

XI Peng, CHANG Xiaokang

(School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to prepare nano-micron fibers with photochromic function, the photochromic nano-micron microspheres PMMA/NA@ SiO_2 were prepared with naphthopyran(NA) as the color-changing unit, methyl methacrylate (MMA) as the polymer matrix monomer, and silica(SiO_2) as the coating layer. Then, PMMA/NA@ SiO_2 nano-micron microspheres were introduced into the electrospinning solution of nylon 6. The basic morphology of PA6 was adjusted online by optimizing each parameter in the electrostatic spinning process, and the PA6 nano-micron color-changing fiber with uniform diameter distribution was successfully prepared. The results of field emission SEM and UV-visible spectrophotometer show that the diameter of PMMA/NA@ SiO_2 ranges from 100 nm to 210 nm. When the additive amount of PMMA/NA@ SiO_2 is less than 10%, the morphology of the fiber sample has no obvious change, and the discoloration performance is enhanced with the increase of the additive amount of discoloration material. It leads to the best discoloration performance and morphology of sample. The prepared sample showed better discoloration and fatigue resistance after ultraviolet irradiation. It was found that the ultraviolet light of $\lambda = 254$ nm has a greater influence on the color-changing performance of the photochromic nano-micron fiber compared to the ultraviolet light of $\lambda = 365$ nm by ultraviolet lamp irradiation.

Key words: electrospinning; photochromic materials; nano-micron fibers; PA6

光致变色描述了一种由光化学诱导反应产生的持续但可逆的材料颜色变化现象^[1]。光致变色材料在建筑、汽车工业、化妆品、纺织品、装饰等众多领域有广泛应用^[2-3], 且在光学开关、光学可重写数据存储和化学传感器中的潜在应用也获得了广泛的关注^[4-6]。萘

并吡喃类化合物是一种重要的光致变色材料, 其具有热可逆性好、色剪度高、耐疲劳性好和色域大等优点^[7], 根据之前的报道, 大多数萘并吡喃衍生物具有很高的光致变色速度、较好的光稳定性和较快的褪色速度, 在纺织品、光致变色眼科镜片、防伪等领域有着广

收稿日期: 2022-12-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51373118); 天津市自然科学基金重点项目(18JCZDJC38300)

通信作者: 西鹏(1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为功能高分子材料和稀土发光材料。E-mail: xpsyq0007@sina.com

泛的应用^[8-10]。光致变色材料易受到外界环境的影响,如 pH 值、温度、氧等,因此在实际应用中通常将光致变色材料引入薄膜、纤维等基体中^[11-15]。

近年来将光致变色材料与静电纺丝技术有机结合的研究越来越多^[16]。目前研究较多的是将光致变色材料掺杂到静电纺丝溶液中,以制备具有光致变色的静电纺丝纤维膜,其主要应用于紫外指示^[17]和防伪^[18]等领域,而应用于智能服装领域的很少。尼龙 6(PA6)纤维由于其回弹率高、耐磨性好、耐腐蚀性强而被广泛应用^[19],也正是因为其优异的物理化学性能使其得到了巨大的关注,人们在不断期望赋予 PA6 纤维新的功能^[20]。基于此,本研究成功制备了具有光致变色功能的不受外界环境(溶剂、酸碱性等)影响的 PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球;并将 PMMA/NA@SiO₂ 作为光致变色单元,采用静电纺丝技术将 PMMA/NA@SiO₂ 与 PA6 纳微米纤维有机结合,成功制备了具有光致变色功能的静电纺丝纤维;通过工艺优化实现了纤维结构与功能的最佳化,并对性能进行研究,其研究成果对于纳微米变色纤维在智能服装等领域的应用将具有重要的价值。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验原料:萘并吡喃(NA):3-(2,4-二甲氧基苯基)-3-(4-甲氧基苯)-3H-苯并[e]色烯,网化(山东)化学科技有限公司产品;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、过硫酸钾(KPS)、碳酸氢钠(NaHCO₃),均为分析纯,天津希恩生化科技有限公司产品;烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10),工业级,广州市丰汇化工有限公司产品;PA6,天津海晶新利纤维有限责任公司产品;正硅酸乙酯(TEOS)、六氟异丙醇(HFIP),均为分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司产品。

实验仪器:CP224C 分析天平,奥克斯仪器(常州)有限公司产品;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器、DZF-6020 型真空干燥箱,巩义市予华仪器有限公司产品;DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产品;DP30 型静电纺丝机,天津云帆科技有限公司产品;FTIR-650 傅里叶红外光谱仪,天津港东科技股份有限公司产品;Regulus 8100 冷场发射电镜,日本日立公司产品;UV-2600i 紫外-可见光分光光度计,日本岛津仪器有限公司产品。

1.2 PMMA/NA@SiO₂ 光致变色纳微米微球的制备

PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球的制备过程如图 1

所示。

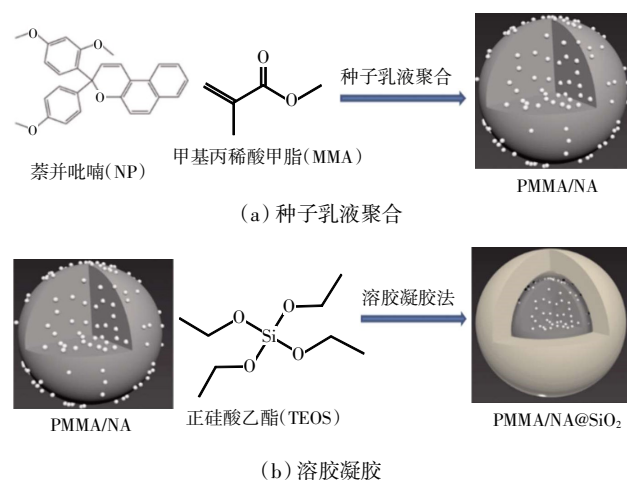


图 1 PMMA/NA@SiO₂ 的制备

Fig.1 Preparation of PMMA/NA@SiO₂

(1) 将萘并吡喃(NA)光致变色材料与甲基丙烯酸甲酯(MMA)通过种子乳液聚合的方法制备光致变色纳微米微球 PMMA/NA。所用药品添加量均以单体总质量为基准,萘并吡喃类变色材料添加量质量分数为 5%,离子型乳化剂和非离子型乳化剂复配使用,其中离子型乳化剂十二烷基硫酸钠 SDS 添加量质量分数为 2%,非离子型乳化剂聚氧乙烯醚类 op-10 添加量质量分数为 1%,加入缓冲剂碳酸氢钠添加量质量分数为 1%,引发剂过硫酸钾添加量质量分数为 1%。

(2) 通过超声将 1 g PMMA/NA 光致变色纳微米微球和 1.5 mL TEOS 分散在 50 mL 乙醇中,向混合物中分别滴加 2.0 mL 去离子水和 2.0 mL 氨水溶液,反应在 25 °C 下持续 20 h。将混合物进行离心处理,所得样品用乙醇洗涤 2 次。最终样品在 80 °C 的真空烘箱中干燥得到 PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球。

1.3 PA6 纳微米光致变色纤维纺丝溶液的制备

将 PA6 置于真空干燥箱内烘干备用。称取 0.5 g PA6 和不同质量的 HFIP,在室温下持续搅拌 12 h,得到质量分数分别为 14%、15%、16%、17%、18% 的纯 PA6 纺丝溶液。然后向纯 PA6 纺丝溶液中加入一定量的 PMMA/NA@SiO₂,继续搅拌 6 h,搅拌完成后进行超声分散 0.5 h。在实验中,PMMA/NA@SiO₂ 质量与 PA6 的质量的比例分别为 2%、4%、6%、8%、10%、12%。

1.4 PA6 纳微米光致变色纤维的制备

将配备好的纺丝溶液分别装入规格为 5 mL 的注射器中,选用规格为 22 G 的平头针头与其配套,并排净针头中的空气。静电纺丝装置如图 2 所示。

设定静电纺丝参数开始静电纺丝,纺丝 2 h 后得到具有一定厚度的纳微米纤维毡,将样品置于 80 °C 鼓

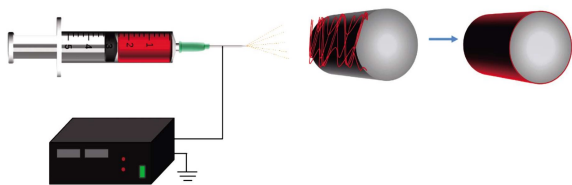


图2 静电纺丝装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of electrostatic spinning device

风烘箱中进行干燥以除去溶剂后备用。

1.5 仪器测试及表征

(1) FT-IR 测试:使用 FTIR-650 型傅里叶红外光谱仪并采用溴化钾压片法对萘并吡喃、PMMA/NA、PMMA、SiO₂ 及 PMMA/NA@SiO₂ 进行测试。

(2) SEM 测试:将 PMMA/NA@SiO₂、PA6 纳微米纤维和 PA6 纳微米变色纤维分别均匀覆盖在导电胶上,然后粘于样品台上,喷金处理后在场发射扫描电子显微镜下观察粉末和纤维形貌。

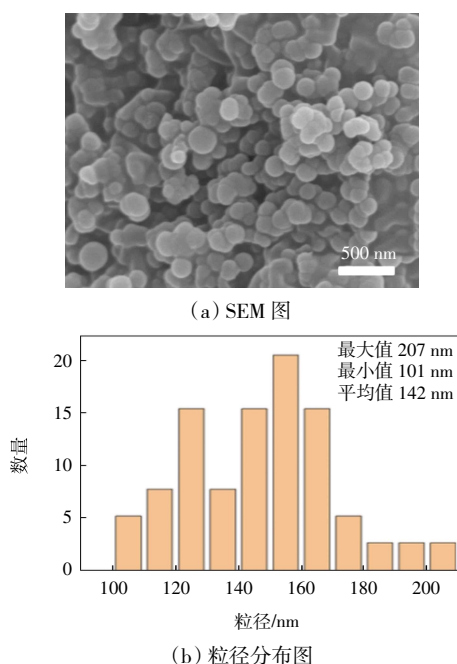
(3) 吸光度测试:将变色前后的纳微米纤维放置于岛津 2600i 型紫外-可见分光光度计中进行吸光度测试。

2 结果与讨论

2.1 PMMA/NA@SiO₂ 光致变色纳微米微球的表征

2.1.1 PMMA/NA@SiO₂ 光致变色纳微米微球的形貌

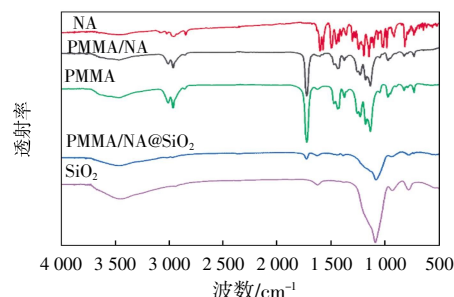
图3为 PMMA/NA@SiO₂ 光致变色纳微米微球的 SEM 及其粒径分布图。

图3 PMMA/NA@SiO₂ 的 SEM 图及粒径分布图Fig.3 SEM and particle size distribution of PMMA/NA@SiO₂

由图3(a)可见,PMMA/NA@SiO₂ 光致变色纳微米微球呈明显球型轮廓,分散较为均匀;从图3(b)粒径分布图中可以看出,PMMA/NA@SiO₂ 光致变色纳微米微球直径分布在 100~210 nm 之间。其中 PMMA/NA@SiO₂ 微球粒径越小,光致变色功能越好,因为微球粒径越小,比表面积就越大,其接收紫外光的能力也就越强。

2.1.2 PMMA/NA@SiO₂ 光致变色纳微米微球的结构

图4为 NA、PMMA/NA、PMMA、PMMA/NA@SiO₂ 和 SiO₂ 的红外谱图。

图4 NA、PMMA/NA、PMMA、PMMA/NA@SiO₂ 和 SiO₂ 红外谱图Fig.4 FTIR spectra of NA, PMMA/NA, PMMA, PMMA/NA@SiO₂ and SiO₂

从图4中 NA 的红外谱图可以看出,2 960 cm⁻¹、2 835 cm⁻¹ 处为—CH₃ 伸缩振动峰,在 1 606 cm⁻¹ 处的特征峰分别对应 Ar—CO—Ar 伸缩振动吸收峰;1 034 cm⁻¹ 和 1 172 cm⁻¹ 处对应 C—O 伸缩振动芳基醚基吸收峰;1 155 cm⁻¹、825 cm⁻¹ 特征峰为 C—O 伸缩振动环氧化物吸收峰。对比 NA 和 PMMA/NA 的红外吸收谱图可以明显看出基本上没有 NA 的特征吸收峰,可能是因为 NA 含量太少。对比 PMMA/NA 和 PMMA 红外谱图发现,PMMA/NA 与 PMMA 的红外谱图基本相同,但 PMMA/NA 的吸收峰弱于 PMMA 的吸收峰,因此可以证明其中含有一部分 NA。对比 PMMA/NA@SiO₂ 和 SiO₂ 的红外谱图可以看出,PMMA/NA@SiO₂ 和 SiO₂ 微球红外谱图基本一致,说明 SiO₂ 在 PMMA/NA 表面形成了包覆层。对比 PMMA/NA 和 PMMA/NA@SiO₂ 的红外谱图可以看出,PMMA/NA@SiO₂ 的表面中只剩 1 730 cm⁻¹ 处有微弱的酯基中 C=O 的特征吸收峰,其他 PMMA 的特征峰吸收峰全部消失,可能是有一部分 TEOS 并没有清洗掉。

2.2 添加 PMMA/NA@SiO₂ 的 PA6 纳微米纤维的宏观结构调控

2.2.1 纺丝溶液浓度、纺丝电压、推进速率对 PA6 纳微米纤维形貌的影响

图5为不同纺丝液浓度下 PA6 静电纺丝纤维样品的扫描电镜图。

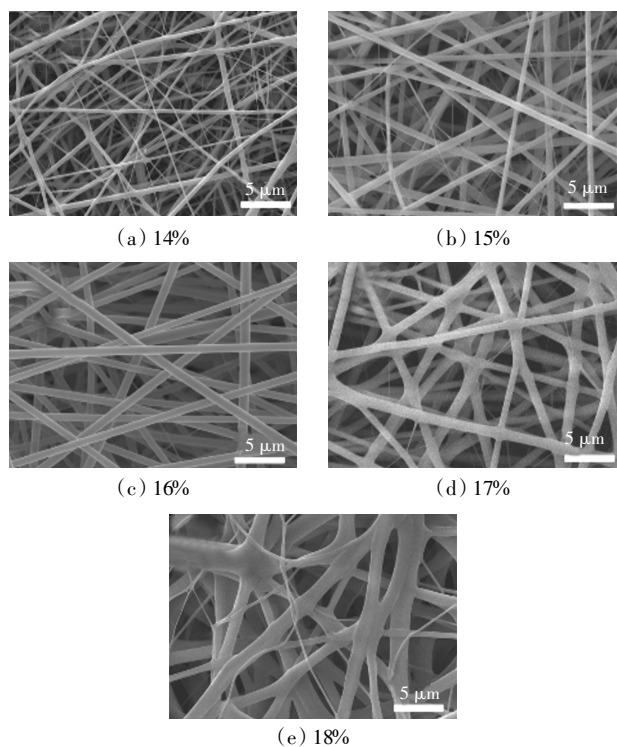


图 5 不同纺丝溶液浓度下 PA6 的扫描电镜图

Fig.5 SEM images of PA6 under different spinning solution concentrations

由图 5 可以看出,随着纺丝溶液浓度的增大,PA6 静电纺丝纤维的直径开始变大。当纺丝液质量分数为 14%和 15%时,大部分 PA6 静电纺丝纤维的直径比较细,但是其纤维分布非常不均匀,这是由于当浓度过低时,溶液黏度较小,以至于黏弹力较小,无法抵抗电场力的拉伸作用,未成丝时,就已经断裂^[21];当静电纺丝溶液质量分数增加到 16%时,PA6 静电纺丝纤维直径分布均匀,形貌最好;当静电纺丝溶液质量分数增大到 17%时,静电纺丝纤维出现粘结现象,继续增大纺丝液质量分数到 18%,发现粘结更加严重,这是因为随着纺丝溶液浓度的增大,其黏度变大,使得电场力无法完全使纤维拉伸就落在了转辊上,因此使得静电纺丝纤维出现粘结现象。

图 6 为不同静电纺丝电压下 PA6 静电纺丝纤维样品的扫描电镜图。

由图 6 可以看出,当电压为 16 kV 时,纤维有一定的粘结现象,这是因为当电压过低时,电场力过小,导致纺丝溶液从喷头处喷出时,无法完全分开,使得到达转辊上的静电纺丝纤维有一部分粘结^[22];当电压增大到 17 kV 时,粘结现象消失,但纤维直径仍不均匀;当电压为 18 kV 时,得到了纤维直径分布均匀的静电纺丝纤维;继续增大电压到 19 kV、20 kV,发现纤维直径逐渐变细,分布又变得不均匀,这是因为电压变大,

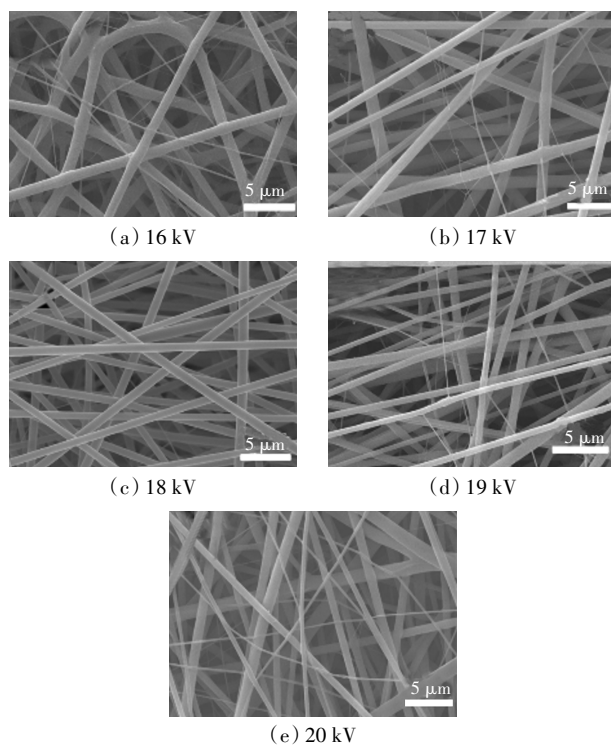


图 6 不同电压下的 PA6 静电纺丝扫描电镜图

Fig.6 SEM images of PA6 electrospinning under different voltages

电场力也变大,静电纺丝纤维被过度地拉伸,使得纤维形貌变差,甚至出现断丝现象。

图 7 为不同推进速率下 PA6 静电纺丝纤维样品的扫描电镜图。

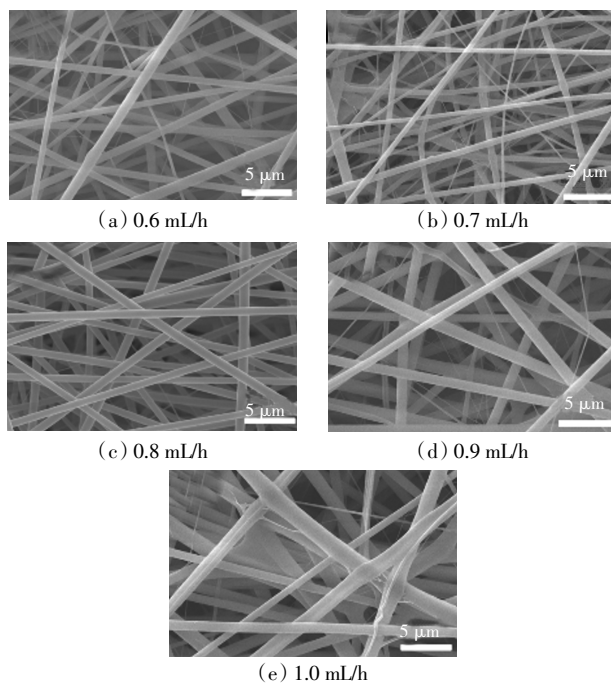


图 7 不同推进速率下的 PA6 静电纺丝扫描电镜图

Fig.7 SEM images of PA6 electrospinning under different advancing speeds

从图7可以看出,当推进速率为0.6、0.7 mL/h时,纤维直径非常小,且分布不均匀,因为当推进速率小时,不足以补偿射流喷出所带走的物质的量,使得泰勒锥无法维持,使得射流不稳定,无法得到想要的形貌^[23];当推进速率增大到0.8 mL/h时,得到了纤维直径分布均匀的静电纺丝;当推进速率继续增大,纤维直径开始变粗,推进速率为0.9 mL/h时,纤维之间开始出现一些粘结,但不严重,当增大到1.0 mL/h时,纤维直径变粗,且粘结加重。这是因为当推进速率过大时,单位时间内喷出的纺丝液过多,溶剂来不及挥发,使

得纤维直径增加。

2.2.2 PMMA/NA@SiO₂ 添加量对 PA6 纳米纤维形貌的影响

在制备具有光致变色功能的PA6纳米纤维时,PMMA/NA@SiO₂微球的粒径应小于PA6纳米静电纺丝纤维的直径,通过2.1.1节和2.2.1节可以看出所制备PMMA/NA@SiO₂微球的粒径小于PA6纳米纤维的直径。图8所示为采用静电纺丝法制备的不同PMMA/NA@SiO₂纳米微米微球添加量对应的PA6纳米纤维扫描电镜图以及直径分布图。

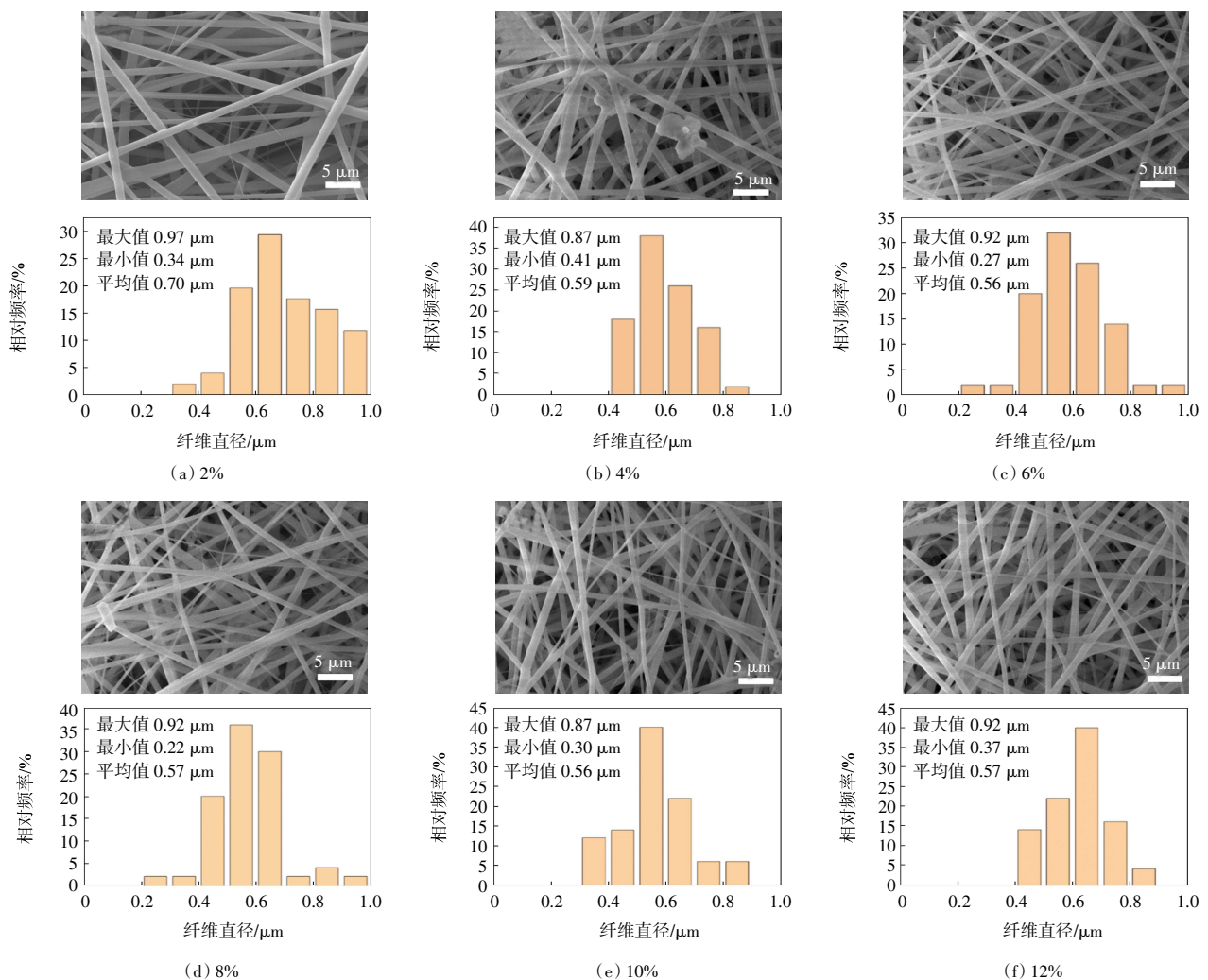


图8 不同PMMA/NA@SiO₂纳米微米微球浓度对应的PA6纳米纤维的形貌及其直径分布图

Fig.8 Morphology and diameter distribution map of PA6 nanofibers corresponding to the concentration of PMMA/NA@SiO₂ nano microspheres

从图8中可以看出,当PMMA/NA@SiO₂纳米微米微球质量分数为2%、4%、6%、8%、10%时,纤维形貌的变化不大,处于可纺性范围之内,但是当PMMA/NA@SiO₂纳米微米微球质量分数增加到12%时,纤维有明显粘结,且有明显颗粒附着在纤维表面,纤维结构遭到一定的破坏,这是因为当PMMA/NA@SiO₂纳米微米微球含量较

大时,PMMA/NA@SiO₂纳米微米微球在溶液中分散性变差,导致PMMA/NA@SiO₂纳米微米微球发生团聚,从而影响静电纺丝纤维的可纺性。从纤维直径分布中可以看出,PMMA/NA@SiO₂纳米微米微球对纤维直径没有太大影响,说明这些添加量的PMMA/NA@SiO₂纳米微米微球添加量不会造成PA6静电纺丝纤维的大面积破坏。

2.3 添加 PMMA/NA@SiO₂ 的 PA6 纳微米纤维的变色性能分析

2.3.1 PMMA/NA@SiO₂ 添加量对 PA6 纳微米纤维变色性能的影响

图 9 所示为不同浓度 PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球变色后的吸光度曲线及变色机理图。

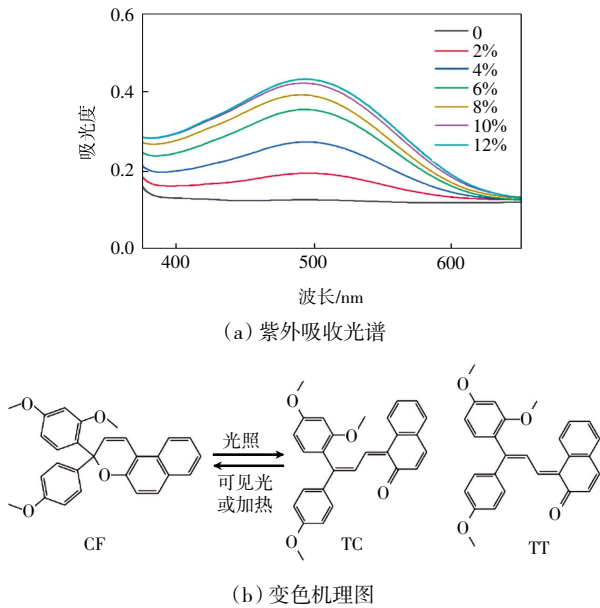


图 9 不同 PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球添加量下 PA6 纳微米纤维的紫外吸收光谱和变色机理图

Fig.9 Ultraviolet absorption spectra of PA6 nano-micron fibers with different PMMA/NA@SiO₂ nano microspheres and discoloration mechanism

由图 9 可以明显看出,与不含 PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球的 PA6 纤维相比,含有 PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球的 PA6 纳微米纤维在 400~600 nm 出现了明显的吸收峰。这是由于 PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球中光致变色化合物茶并吡喃在特定紫外光($\lambda = 254 \text{ nm}$)照射下从无色的关环(CF)结构转变为具有显色功能的开环结构(TT 和 TC)^[24-25]。另外,随着 PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球含量的增加,PA6 纳微米纤维在 400~600 nm 处的紫外吸收峰强度也随之增加,掺杂质量分数为 12%时的吸光度较掺杂质量分数为 10%增加的不是太多,这是因为质量分数为 12%时,PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球发生了很多团聚,以至于变色性能提高得较少。

2.3.2 PA6 光致变色纳微米纤维的最佳激发波长

为了探究不同波长紫外灯对掺有 10% PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球的 PA6 光致变色纤维变色性能的影响,本文选用了波长为 254nm 和 365nm 的紫外灯对 PA6 光致变色纤维进行相同时间的照射,上面覆盖中间剪有树叶形状的黑卡纸,然后迅速用紫外-可见分光

光度计测试其吸光度,图 10 所示为不同波长紫外灯在相同时间照射后的数码照片和吸收光谱图。

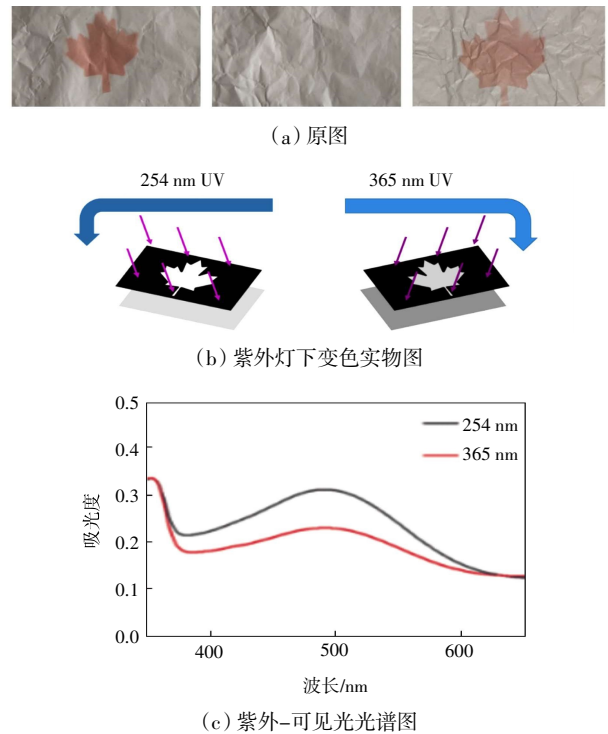


图 10 PA6 光致变色纤维的表征

Fig.10 Characterization of PA6 photochromic fibers

从图 10 中可以看出,当用 $\lambda = 254 \text{ nm}$ 和 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 紫外灯照射相同时间时, $\lambda = 254 \text{ nm}$ 照射后,颜色明显深一些。当用 $\lambda = 254 \text{ nm}$ 紫外灯照射的 PA6 光致变色纤维的紫外吸光度明显大于 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 照射的纳米纤维,以此判断出, $\lambda = 254 \text{ nm}$ 的紫外灯诱导该变色纤维变色的速率较 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 的紫外灯快,因此选择 $\lambda = 254 \text{ nm}$ 作为其最佳激发波长。

2.3.3 PA6 光致变色纳微米纤维的耐疲劳性能

通过循环试验研究掺有 10% PMMA/NA@SiO₂ 纳微米微球的 PA6 光致变色纤维的耐疲劳性能,测试其吸光度与循环次数的关系,如图 11 所示。

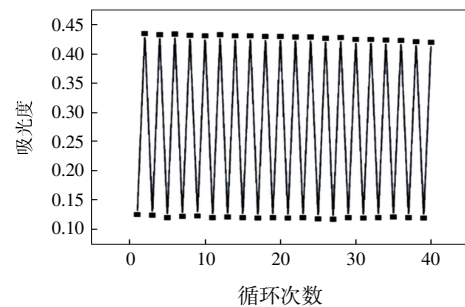


图 11 PA6 光致变色纳微米纤维耐疲劳性能

Fig.11 Fatigue resistance of PA6 photochromic nano-micron fibers

为了快速测试其吸光度与循环次数的关系曲线,采用254 nm UV灯和LED灯交替照射的方法。首先将样品放在特定波长紫外灯($\lambda=254$ nm)下照射5 min,使其达到最大吸光度,然后迅速放入紫外-可见光分光光度计测试其吸光度;测试完后,取出样品,用远红外灯照射变色后的纤维使其完全褪色,然后迅速放入紫外-可见光分光光度计中测试其褪色后的吸光度,以此为一个循环。本文一共进行了20次循环测试,得到吸光度与循环次数的关系曲线。由图11可以看出,经过20次循环照射,紫外吸光度逐渐降低,与PMMA/NA@SiO₂纳微米微球的趋势大致相同,证明本文制得的PA6光致变色纤维具有良好的耐疲劳性能,为其在光致变色的应用领域提供了有利的保障。

3 结论

本文通过种子乳液聚合成功制备了具有光致变色功能的PMMA/NA纳微米微球,并通过溶胶凝胶法制得了透光性较好的二氧化硅作为包覆物,对PMMA/NA纳微米微球进行了包覆得到PMMA/NA@SiO₂纳微米微球。之后探究了PA6的最佳静电纺丝工艺参数,然后在最佳的静电纺丝参数下加入不同量的PMMA/NA@SiO₂纳微米微球进行了静电纺丝,并通过先进的测试手段对其进行了测试表征,研究成果在环境友好型智能服装领域有较好的应用前景。

(1)通过对不同工艺条件下PA6纳微米纤维的SEM结果进行分析,得到PA6的最佳的纺丝工艺条件:纺丝溶液质量分数为16%,纺丝电压为18 kV,推进速度为0.8 mL/h,接收距离为15 cm,在此工艺参数下制备的PA6纳微米纤维的表观形貌较好,纤维直径分布较均匀。

(2)随着PMMA/NA@SiO₂纳微米微球添加量的增大,PA6纳微米变色纤维的变色性能也随之增加,在PMMA/NA@SiO₂纳微米微球添加量达到10%时,所制备了PA6纳微米变色纤维形貌和变色性能均很好。

(3)制备的PA6纳微米变色纤维在相同时间的紫外灯照射下, $\lambda=254$ nm波长的紫外灯变色性能明显好于 $\lambda=365$ nm的紫外灯,且制备的PA6纳微米变色纤维具有良好的耐疲劳性能。

参考文献:

[1] IRIE M. Photochromism: Memories and switches—introduction [J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(5): 1683–1684.
 [2] ZHAO S W, SHAO Z W, HUANG A B, et al. Dynamic full-color tunability of high-performance smart windows utilizing

absorption-emission effect[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106297.
 [3] KHATTAB T A, REHAN M, HAMOUDA T. Smart textile framework: Photochromic and fluorescent cellulosic fabric printed by strontium aluminate pigment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 195: 143–152.
 [4] HE J Z, ZHAO H M, WU H, et al. Achieving enhanced solid-state photochromism and mechanochromism by introducing a rigid steric hindrance group[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2021, 23(33): 17939–17944.
 [5] LIU X J, JIA X M, FISCHER M, et al. Enhanced two-photon photochromism in metasurface perfect absorbers[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(10): 6181–6187.
 [6] KAN W Q, HE Y C, WEN S Z, et al. A series of host-guest coordination polymers containing viologens: Syntheses, crystal structures, thermo/photochromism and factors influencing their thermo/photochromic behaviors[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(48): 17770–17779.
 [7] SOUSA C M, BERTHET J, DELBAERE S, et al. Fast color change with photochromic fused naphthopyrans[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2015, 80(24): 12177–12181.
 [8] WERUMEUS BUNING G H. *Organic materials in optical data storage*[M]//*Organic Materials for Photonics*. Amsterdam: Elsevier, 1993: 367–397.
 [9] WU L Y L, ZHAO Q, HUANG H, et al. Sol-gel based photochromic coating for solar responsive smart window[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 320: 601–607.
 [10] ABATE M T, SEIPEL S, YU J C, et al. Supercritical CO₂ dyeing of polyester fabric with photochromic dyes to fabricate UV sensing smart textiles[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 183: 108671.
 [11] 蒋莹莹,朱平,董朝红. N-甲基螺恶嗪光致变色化合物在织物上的应用研究[J]. *纺织科学研究*, 2009, 20(2): 1–10.
 JIANG Y Y, ZHU P, DONG Z H. Study on the application of photochromic compounds of N-methyl spirooxazine in fabrics [J]. *Textile Science Research*, 2009, 20(2): 1–10(in Chinese).
 [12] 党一哲,李淑莉,贾佳,等. 光致变色微胶囊的制备与性能研究[J]. *纺织科学研究*, 2012, 23(2): 14–19.
 DANG Y Z, LI S L, JIA J, et al. Preparation and properties of photochromic microcapsules [J]. *Textile Science Research*, 2012, 23(2): 14–19(in Chinese).
 [13] FECZKÓ T, VARGA O, KOVÁCS M, et al. Preparation and characterization of photochromic poly (methyl methacrylate) and ethyl cellulose nanocapsules containing a spirooxazine dye [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, 222(1): 293–298.
 [14] 任家强,叶楚平,葛汉青,等. 吡啶螺恶嗪光致变色化合物研究的最新进展[J]. *染料与染色*, 2004, 41(2): 67–70, 90.
 REN J Q, YE C P, GE H Q, et al. Recent advances of indoline spiropyran photochromic compounds[J]. *Dyestuffs and Color-*

- tion, 2004, 41(2):67-70(in Chinese).
- [15] 郜政浩, 周应学. 甜菜碱型胶束-光致变色水凝胶的制备与性能[J]. 现代纺织技术, 2023, 31(2):92-100.
GAO Z H, ZHOU Y X. Preparation and property of betaine-type micelle/photochromic hydrogels[J]. *Advanced Textile technology*, 2023, 31(2):92-100(in Chinese).
- [16] 苏芳芳, 经渊, 宋立新, 等. 我国静电纺丝领域研究现状及其热点: 基于 CNKI 数据库的可视化文献计量分析[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2024, 50(1):45-54.
SU F F, JING Y, SONG L X, et al. Present situation and hotspot of electrospinning in China: Visual bibliometric analysis based on CNKI database[J]. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2024, 50(1):45-54(in Chinese).
- [17] DUAN H T, ZHANG J C, WENG Y C, et al. Dynamic fluorescent submicron fibrous membrane[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(28):32510-32521.
- [18] BAO B W, FAN J, XU R, et al. Rewritable spiropyran/polyacrylonitrile hybrid nanofiber membrane prepared by electrospinning[J]. *Nano*, 2020, 15(1): 2050013.
- [19] 孙彩虹, 毕静利, 张艳君, 等. 尼龙 6 物理改性技术研究进展[J]. 山东化工, 2018, 47(11): 55-56.
SUN C H, BI J L, ZHANG Y J, et al. Research progress on physical modification technology of nylon 6[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2018, 47(11): 55-56(in Chinese).
- [20] 李姝喆, 王伟, 夏浙安, 等. 增韧剂对尼龙 6/碳纤维复合材料性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2018, 31(6): 595-601.
LI S Z, WANG W, XIA Z A, et al. Influence of flexibilizers on the properties of polyamide 6/carbon fiber composites[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2018, 31(6): 595-601 (in Chinese).
- [21] FRENOT A, CHRONAKIS I S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, 8(1): 64-75.
- [22] FILATOV Y N, FILATOV I Y, SMUL'SKAYA MA. Role of macromolecular factor in polymer solution electrospinning process[J]. *Fibre Chemistry*, 2017, 49(3): 151-160.
- [23] OLIVEIRA J E, MATTOSO L H C, ORTS W J, et al. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 2013: 409572.
- [24] PARDO R, ZAYAT M, LEVY D. Effect of the chemical environment on the light-induced degradation of a photochromic dye in ormosil thin films[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 198(2/3): 232-236.
- [25] DELBAERE S, LUCCIONI-HOUZE B, BOCHU C, et al. Kinetic and structural studies of the photochromic process of 3H-naphthopyrans by UV and NMR spectroscopy[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1998(5):1153-1158.

本文引文格式:

- 西鹏, 常晓康. 具有光致变色功能的 PA6 纳微米纤维的制备与性能[J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(3): 1-8.
XI P, CHANG X K. Preparation and properties of PA6 nanomicro fibers with photochromic function[J]. *Journal of Tian-gong University*, 2024, 43(3): 1-8(in Chinese).